

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(11) 59-176342 (A) (43) 5.10.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-50244 (22) 25.3.1983
 (71) NIPPON GOSEI GOMU K.K. (72) HIDEAKI KUMAZAWA(2)
 (51) Int. Cl. C08L51 06,C08L59 00

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin compsn. having excellent electrical characteristics, sliding characteristics and heat resistance, consisting of a polyacetal resin and a rubber-reinforced resin obtnd. from an ethylene propylene rubber, an arom. vinyl compd. and a vinyl cyanide compd.

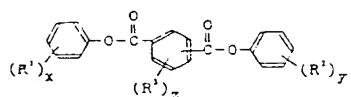
CONSTITUTION: A compsn. consists of 10~90pts.wt. rubber-reinforced resin (A) obtnd. by copolymerizing a monomer mixture mainly composed of an arom. vinyl compd. and a vinyl cyanide compd. in the presence of an ethylene propylene rubber and 90~10pts.wt. polyacetal (B). Suitable ethylene propylene rubbers include a copolymer composed of ethylene and propylene in a weight ratio of 90:10~20:80, pref. 80:20~20:80 or a copolymer obtnd. by using further a small quantity of a non-conjugated diene. The pref. combination of the arom. vinyl compd. and the vinyl compd. is that of styrene and acrylonitrile, or that of styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate.

(54) AROMATIC POLYESTER POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(11) 59-176343 (A) (43) 5.10.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-49883 (22) 25.3.1983
 (71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K. (72) KATSUHISA KAMIYAMA(2)
 (51) Int. Cl. C08L67 02,C08K5 12,C08L69 00

PURPOSE: To improve stability against light, by blending a specified arom. dicarboxylate ester with an arom. polyester polycarbonate resin.

CONSTITUTION: An arom. dicarboxylate ester of the formula (wherein R¹, R², R are each alkyl, alkoxy, halogen; x, y, z are each 1~4; at least one of the ortho-positions of each phenyl group is not substituted) is blended with an arom. polyester polycarbonate resin composed of the residue of a dihydroxydiaryl comp., the residue of an arom. dicarboxylic acid and the residue of carbonic acid. The dihydroxydiaryl compd., an arom. dicarboxylic acid halide and phosgene are used in such a quantity so as to give a molar ratio of the residue of the dihydroxydiaryl compd.: the residue of the arom. dicarboxylic acid: the residue of carbonic acid in the arom. polyester polycarbonate resin of 1:0.25~0.75:0.75~0.25.



(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(11) 59-176345 (A) (43) 5.10.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-52178 (22) 28.3.1983
 (71) MITSUBISHI GAS KAGAKU K.K. (72) KUNIO YAMAZAKI(1)
 (51) Int. Cl. C08L69 00 (C08L69 00,C08L67 02)

PURPOSE: To improve resistance to chemicals and steam, by blending a specified high-molecular polyethylene terephthalate with an arom. polycarbonate.

CONSTITUTION: 10~40pts.wt. high-molecular polyethylene terephthalate homopolymer having an intrinsic viscosity of 1.0dl/g or above as measured in a solvent mixture of phenol tetrachloroethane (60:40 weight ratio) at 30°C., is blended with 60~90pts.wt. arom. polycarbonate. When a low-molecular polyethylene terephthalate having an intrinsic viscosity of less than 1.0dl/g is used, the melt viscosity of the compsn. is lowered, through the impact resistance is greatly reduced. When the quantity of the arom. polycarbonate is less than 60pts.wt., the impact strength is greatly lowered so that the impact resistance inherent to the polycarbonate can no longer be retained, while when it exceeds 90pts.wt., the resistance to chemicals and steam cannot be improved.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59-176345

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 69/00
// C 08 L 69/00
67/02)

識別記号 庁内整理番号
6911-4 J

⑯ 公開 昭和59年(1984)10月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑩ ポリカーボネート樹脂組成物

⑪ 特 願 昭58-52178

⑫ 出 願 昭58(1983)3月28日

⑬ 発明者 山崎邦夫

豊中市神州町2-11三菱瓦斯化
学株式会社大阪工場内

⑩ 発明者 三尾勇

豊中市神州町2-11三菱瓦斯化

学株式会社大阪工場内

⑪ 出願人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

明細書

1. 発明の名称

ポリカーボネート樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 芳香族ポリカーボネート 60～90重量部と(b) 50℃でフェノール/テトラクロロエタン(60対40重量比)混合溶媒中で測定した固有粘度が1.0dL/g以上の高分子量のポリエチレンテレフタレート ホモポリマー 10～40重量部とからなるポリカーボネート樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は、芳香族ポリカーボネートを主成分とする樹脂組成物であつて、さらに詳しくは、芳香族ポリカーボネート 60～90重量部と特定の高分子量のポリエチレンテレフタレート ホモポリマー 10～40重量部とからなるポリカーボネート樹脂組成物に關し、芳香族ポリカーボネートが本来有する優れた衝撃強度と外

観を保持し、且つ耐薬品性と耐蒸気性が改良された成形材料に適した樹脂組成物を提供する。

芳香族ポリカーボネートは、耐熱性が高く、衝撃強度その他の機械的強度に優れており、成形品の外観の良さから成形素材として各種用途に活用されていることは周知の通りである。反面、芳香族ポリカーボネート成形品は、有機溶剤や油類と接触すると容易に亀裂が生じたり、簡単に割れるといった耐薬品性の不良はよく知られており、高濃度水や水蒸気と長時間接触した場合にも亀裂が生じたり、耐衝撃性が低下して脆くなるところから、その用途がおのずから制約されることは免れ得なかつた。

本発明者らは、芳香族ポリカーボネートの上述のごとき欠陥を解消すべく検討を進めたところ、芳香族ポリカーボネートに特定の高分子量の芳香族ポリエスチルを配合することによつて、芳香族ポリカーボネート本来の特性が生かされ、且つ特に耐薬品性と耐蒸気性が改善されることを見出した。

ところで、芳香族ポリカーボネートの欠点を補うために芳香族ポリエスチルを配合する試みは、特公昭36-14035号公報にすでに提案されている。この発明では芳香族ポリカーボネートに芳香族ポリエスチルを配合することによって、芳香族ポリカーボネートの溶融粘度を低下させて成形性を改善する旨教示するが、かかる目的を達成するためには、固有粘度0.8以下という相対的に低分子量の芳香族ポリエスチルを用いねばならず、得られる組成物の衝撃性は改良される反面、衝撃強度の低下があり、耐薬品性の改善も十分ではなく、従つて、当該組成物はその応用範囲が制限されてしまうという欠点がある。この耐衝撃性の低下を克服するために、当該副成物にさらにポリブタジエン系ゴムやMBS樹脂と組みされているブタジエン系グラフト共重合体を配合した組成物も提案されている（たとえば、特開昭49-41442号公報など）。

本発明者らは、これら公知技術の欠点に鑑み、

特に芳香族ポリエスチルに着目して観察検討を進めた結果、新しい知見を得て本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、

(a) 芳香族ポリカーボネート 60～90重量部

(b) 30℃でフェノール／テトラクロロエタン（60対40重量比）混合浴媒中で測定した固有粘度が1.0dL/g以上の高分子量のポリエチレンテレフタレート ホモポリマー 10～40重量部

とからなるポリカーボネート樹脂組成物である。ここで、上記固有粘度1.0dL/g以上の高分子量のポリエチレンテレフタレートを使用すること及びそのポリエチレンテレフタレートはホモポリマーであるべきことは重要な要件である。かかるポリエチレンテレフタレートホモポリマーを用いた場合、ポリカーボネートの溶融粘度は実質的に変化しないかむしろ低下するが、本発明の樹脂組成物において芳香族ポ

リカーボネート本来の衝撃強度が保持され、且つ、芳香族ポリカーボネートの耐薬品性及び耐蒸気性が著しく改善されるのである。因みに、固有粘度が1.0dL/gより小さい低分子量のポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、前述のごとく組成物の溶融粘度は低下するが、同時に耐衝撃性は著しく悪くなり、たとえば、少量のポリエチレンテレフタレートを配合しただけで常温下で脆性破壊を示し、また耐薬品性の改善も不十分となる。これに対して、本発明の組成物では、常に延性を保持している。一方、本発明の樹脂組成物においてポリエチレンテレフタレート ホモポリマーに代えて、共重合体型の芳香族ポリエスチルを用いると、芳香族ポリエスチル共重合体は芳香族ポリカーボネートとの相溶性が悪く、水蒸気との接触によつて顕著な白濁が見られ、引張り破断時には表層と内層とが薄片状に分離する層剥離現象が起る。

本発明の樹脂組成物においては、芳香族ポリカーボネートは、60～90重量部の範囲で配

合されるが、芳香族ポリカーボネートの配合量が60重量部より少なくなると、衝撃強度の低下が著しくなつて芳香族ポリカーボネート本来の耐衝撃性は維持し得ず、他方、90重量部より多くなると、耐薬品性及び耐蒸気性の改善は見られない。

本発明の樹脂組成物において用いられる芳香族ポリカーボネートは、2価のフェノール系化合物とカーボネート前駆体、たとえばホスゲン又は炭酸ジエチル、とを常法に従つて反応させて得られる周知の重合体である。2価のフェノール系化合物としてはビスフェノール類が好ましく、なかでもビス（4-ヒドロキシアリル）アルカン類、特に具体的には、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン及びその構造換体を挙げることができる。本発明の樹脂組成物には、芳香族ポリカーボネートとして、2種以上の2価のフェノール系化合物を用いて得られるポリカーボネート共重合体や2種以上のポリカーボネートの混合物が使用されてもよい。

本発明の樹脂組成物において用いられる所定の高分子量のポリエチレンテレフタレート ホモポリマーは、テレフタル酸又はテレフタル酸ジメチルとエチレンジリコール又はエチレンオキサイドとを常法に従つて反応させて得られるポリエチレンテレフタレート ホモポリマーであつて、フェノールとアトラクロロエタンとを重量比で6.0対4.0の割合で混合した混合溶媒にポリマーを溶解させ、30℃で三水準以上の濃度にて測定して得られる固有粘度が1.046以上であるポリエチレンテレフタレートを指す。

本発明の樹脂組成物には、所望に応じて充填剤、着色剤、安定剤、難燃剤、滑剤等の各種添加剤や繊維補強材を配合することができる。

本発明の樹脂組成物を調製するに当つては、通常のロールによる混合、パンバリミキサーによる混合、スクリュー型押出機による混合等公知の方法が適宜採用されればよい。

次に、実施例及び比較例によつて本発明を具体的に説明する。以下の記載において、芳香族

ポリカーボネートを「PC」、ポリエチレンテレフタレートを「PETP」と略称する。また、固有粘度は、フェノールとアトラクロロエタンとを重量比で6.0対4.0の割合で混合した混合溶媒を用い、30℃でPETP濃度を三水準にとつて測定した値を示し、流れ値は、高化式フローテスター（1mm×10mmノズル使用）にて280℃、1.60kg荷重の条件で測定した値を示し、アイソソフト衝撃値は、1/16インチ厚さのノット付試験片での結果を示す。

実施例1～4及び比較例1～3

芳香族ポリカーボネート（三菱瓦斯化学株式会社製、商品名「ユーピロン S 3000」）と固有粘度の異なる各種ポリエチレンテレフタレート ホモポリマー（東洋紡績株式会社製、「東洋紡PET」）とを第1表に示す割合で均一に混合し、ペント式單軸押出機を用いて溶解、混練し、押出してペレットを得た。得られたペレットを用い、高化式フローテスターにて溶解

粘度特性（流れ値）を測定した。さらに射出成形によつてアイソソフト衝撃試験用試験片を成形し、衝撃強度を測定した。

結果を第1表に示す。

比較のために、第1表には、固有粘度の低いポリエチレンテレフタレートを用いて得られる樹脂組成物（比較例1～2）と芳香族ポリカーボネート単体（比較例3）の物性を併記した。

第1表

	樹脂組成（質量比）				アイソソフト衝撃値 (kg/cm)	(%)
	PETP	固有粘度	0.60	0.60		
PC	1.20	1.00	0.80	0.60	(N·cm/sec)	
実験例	1	90	10		7.2	91.4
	2	80	20		7.8	88.6
	3	60	20		7.5	90.0
	4	70	30		7.8	87.5
比較例	1	80			20	9.8
	2	70			30	9.0
	3	100			7.4	93.5

(注) 1) 5本のノット付アイソソフト衝撃試験片について衝撃強度を示した比較を表わす。

実施例 5～6 及び比較例 4～6

実施例 1 で用いた芳香族ポリカーボネートと固有粘度 1.25 のポリエチレンテレフタレート ホモポリマー（東洋紡績株式会社製）とを第 2 表に示す割合で均一に混合し、実施例 1 と同様に流れ値とアイソツト衝撃値を測定した。さらに、耐ガソリン性についても試験した。

結果を第 2 表に示す。

比較のために、第 2 表には、固有粘度の低いポリエチレンテレフタレートを用いて得られる樹脂組成物（比較例 4～5）と芳香族ポリカーボネート単味（比較例 3）の結果も併記した。

第 2 表

樹脂組成（重量比）	流れ値			アイソツト衝撃値 (kg·cm/cm)	ガソリン浸漬による 耐クラックテスト
	PC 1.25	PETP 0.80	固有粘度 0.40		
実施例	5	90	10	6.8	92.1 ゲート部のみクラック発生
	6	60	20	7.5	89.4 異常なし
比較例	4	90		10	8.8 ゲート部、コーナー部等 大クラック
	5	60	20	9.6	10.5 剛性部に発生、少しクラック
	6	100		7.2	92.4 ゲート部発生、他でも大クラック発生

1) 金型温度 80℃にて射出成形したテストピースを、50℃でのレギュラーガソリン（三養石油品）

K 5 分間浸漬して、耐ガソリン性を評価した。

実施例 7～9 及び比較例 7～8

実施例 1 で用いた芳香族ポリカーボネートと固有粘度の異なる各種ポリエチレンテレフタレート ホモポリマー（東洋紡績株式会社製）とを第 3 表に示す割合で均一に混合し、ペレット化し、射出成形によって厚さ 6, 4 mm、幅 1.2, 7 mm、長さ 1.5, 2, 4 mm の試験片に成形し、得られた試験片を用いて曲げ歪下における四塩化炭素浸漬テストによつて耐薬品性を試験した。

結果を比較例とともに第 3 表に示す。

曲げ歪下四塩化炭素浸漬テストは、スパン間隔 1.0, 1, 6 mm の治具に上記試験片を保持し、所定の歪率になるように荷重をかけて曲げを与える。それを 20℃で四塩化炭素中に 1 分間浸漬し、その結果発生するクラックの状態を目視で観察し、次の基準で判定することによつて行なつた。歪率は、治具によつて試験片に荷重をかけたとき、試験片の下面のスパン中央部に発生する最大歪率とした。

○……異常なし △……一部小クラック発生
×……ほぼ全数クラック発生
××…… テスト中に折損

[第 3 表中、分数は、テスト本数（分母）中クラック発生が観察された本数（分子）を表示するものである。]

第 4 表

	120℃蒸気 処理時間 (Hr)	引張り特性		蒸気蒸発の変化
		伸び強さ(%)	伸び強さ(%)	
実施例 10	0	595	677	147
	24	763	617	125 全体に強く白濁
比 較 例 9	0	614	684	149
	24	776	561	97 完全に白濁 破断時、部分破裂生
比 較 例 10	0	627	736	124
	24	703	495	13 表面、内部ともクラック発生 脆断して伸び無し

特開昭59-176345(5)

実施例 10 及び比較例 9 ~ 10

実施例 4 の樹脂組成物を用いて得られる試験片について、120℃蒸気処理を24時間施した後の引張り特性を測定し、外観の変化を観察した。結果を第4表に記す。比較のために、固有粘度0.85の共重合体型芳香族ポリエスチルを用いた同じ樹脂組成の樹脂組成物（比較例9）と芳香族ポリカーボネート単体（比較例10）の結果を併記する。

上記第1表乃至第4表の結果から明らかなるとく、固有粘度1.048/g以上のポリエチレンテレフタレート ホモポリマーを用いる本発明の樹脂組成物では、耐衝撃性、耐薬品性及び耐蒸気性にすぐれた成果を示すことが判る。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長野和吉